

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Off nlegungsschrift**
10 **DE 102 26 848 A 1**

51 Int. Cl. 7:
H 01 M 2/02
H 01 M 6/02

21 Aktenzeichen: 102 26 848.7
22 Anmeldetag: 15. 6. 2002
43 Offenlegungstag: 24. 12. 2003

DE 102 26 848 A 1

71 Anmelder:
VARTA Microbattery GmbH, 30419 Hannover, DE

74 Vertreter:
Patentanwälte Ruff, Wilhelm, Beier, Dauster &
Partner, 70174 Stuttgart

72 Erfinder:
Wöhrle, Thomas, Dr., 73479 Ellwangen, DE; Birke,
Peter, Dr., 73479 Ellwangen, DE; Birke-Salam,
Fatima, Dr., 73479 Ellwangen, DE; Rathmann,
Claudia, 73479 Ellwangen, DE; Fürst, Stefan, 73492
Rainau, DE; Stelzig, Heinrich, 73494 Rosenberg, DE;
Ilic, Dejan, Dr., 73479 Ellwangen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Galvanisches Element

57 Bei einem galvanischen Element mit mindestens einer lithiuminterkalierenden Elektrode und einem dünnen, flexiblen Gehäuse aus zwei Metallfolien, die direkt an den Elektroden anliegen und die miteinander über eine Klebe- oder Siegelschicht dicht verbunden sind, ist mindestens eine der Metallfolien auf der Außenseite mit einer die Stabilität und Festigkeit erhöhenden Kunststoffschicht versehen. Vorzugsweise ist zwischen Metallfolie und Kunststoffschicht eine Adhäsionsschicht angeordnet. Die Metallfolie besteht aus Kupfer, einer Kupferlegierung oder aus Edelstahl, die Kunststoffschicht aus Polyethylenterephthalat, Polyvinylidenchlorid oder Polyimid und die Adhäsionsschicht basiert auf Kautschuk, Acrylsäure, Polysiloxan oder Silikon.

DE 102 26 848 A 1

BEST AVAILABLE COPY

[0001] Gegenstand der Erfindung ist ein galvanisches Element mit mindestens einer lithiuminterkalierenden Elektrode und einem dünnen, flexiblen Gehäuse aus zwei Metallfolien, die direkt an den Elektroden anliegen und die miteinander über eine Klebe- oder Siegelschicht dicht verbunden sind.

[0002] Extrem dünne, flexible galvanische Elemente mit einer Gesamtdicke von weniger als 0,5 mm sind beispielsweise als Energiespeicher in "Active Smart Cards" erforderlich. Bei solchen dünnen elektronischen Chipkarten ist der flache Energiespeicher zur Stromversorgung des IC-Chips oder anderer Bauelemente wie integrierter Miniatorsensoren oder Transponder vorgesehen.

[0003] Eine derartige dünne und flexible galvanische Element ist isokonform für den Einbau in "Active Smart Cards", da der ISO Biegetest nach DIN-ISO 7816-1 und die Prüfvorschrift nach DIN ISO/IEC 10373 erfüllt werden. Beim dynamischen Biegetest wird die Karte mit einer Frequenz von 30 Biegungen pro Minute ($= 0,5 \text{ Hz}$) 2 cm in der Länge bzw. 1 cm in der Breite gewölbt. Eine Karte muss bei diesem Test mindestens 250 Biegungen in jede der vier möglichen Richtungen (insgesamt also 1000 Biegungen) ohne Schäden überstehen. Beim dynamischen Torsionstest wird die Karte $\pm 15^\circ$ um die Längsachse mit einer Frequenz von 30 Biegungen pro Minute ($= 0,5 \text{ Hz}$) belastet. Der Standard verlangt 1000 Torsionen, ohne dass die Chipfunktionalität ausfällt oder mechanische Schäden an der Karte sichtbar werden.

[0004] Bei diesen Tests treten hohe mechanische Kräfte, insbesondere auf das metallische Außengehäuse des galvanischen Elements, auf. Dabei kann ein reines Metallgehäuse des Elements unter Öffnung der Zelle einreißen. In diesem Falle ist das Gesamtsystem, also die Karte mit galvanischem Element bzw. Batterie, dann selbstverständlich unbrauchbar.

[0005] Das Dokument EP 0 997 959 B1 beschreibt galvanische Elemente mit einem nichtwässrigen Elektrolyten, die Gehäuse aus Laminatfilmen besitzen. Derartige Lamine bestehen in der Regel aus einer doppelseitig beschichteten Aluminiumverbundfolie, die sich leicht bis zu 5 mm tiefziehen lässt und den ISO-Test aufgrund dieser Eigenschaft sofort best. Die Kunststoffummantelung verhindert dabei ein Einreißen.

[0006] In der Patentanmeldung DE 101 02 125.9 ist die mechanische Verstärkung einer elektronischen Chip-Karte mit darin angeordnetem galvanischen Element mittels einer aus Metall oder faserverstärktem Kunststoff bestehenden Teil- oder Ganzüberdeckung beschrieben.

[0007] Der Erfindung liegt insbesondere die Aufgabe zugrunde, ein galvanisches Element anzugeben, welches bei Verwendung in einer aktiven Chipkarte die hohen Anforderungen an mechanische Stabilität gegenüber Biegebeanspruchungen und Torsionsbeanspruchungen erfüllt.

[0008] Diese Aufgabe wird bei einem galvanischen Element der eingangs genannten Gattung durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. In den Unteransprüchen sind vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung angegeben.

[0009] Während man bei galvanischen Elementen gemäß der EP 0 997 959 B1 auf relativ dicke - ca. 100 μm - Lamine angewiesen ist, da auch die Innenseite eine isolierende Kunststoffschicht besitzt, reicht für die vorliegende Anwendung ein Verbund aus, bei dem die innenliegende Kunststofffolie weggelassen ist, um eine direkte Kontaktierung von negativer und positiver Elektrode zu gewährleisten.

[0010] Überraschenderweise zeigt sich, dass bereits eine einseitig auf die nach außen zeigende Seite einer Metallfolie

aufgebrachte, dünne Kunststoffolie einen ganz erheblichen verstärkenden Effekt gegen Torsion und Biegung ergibt. Ein solcher Folienverbund besteht erfindungsgemäß aus einer Metallfolie und einer Kunststoffschicht bzw. Kunststofffilm und gegebenenfalls einer Adhäsionsschicht. Beispiele für geeignete Kunststoffe sind Polyethylenterephthalat, Polyethylennaphthalat, Polyvinylidenchlorid oder Polyimid.

[0011] Für die Adhäsionsschicht lassen sich drei Haupttypen unterscheiden. Kautschukbasierte Adhäsionsschichten erlauben eine reversible Verklebung. Acrylsäurebasierte Klebeschichten können Adhäsionsschichten sein, die erst noch nachpolymerisiert oder gesiegtelt werden müssen. Sie bewirken eine irreversible Verklebung. Silikon oder Polysiloxanbasierte Adhäsionsschichten sind meist Mischungen aus Silikon und Gummi. Ihre herausragenden Eigenschaften sind in der Regel gute Hochtemperaturstabilität, geringe Alterung und mehrfach mögliches Aufbringen verbunden mit wiederholter rückstandsfreies Entfernung. Der letztgenannte Typ ist besonders gut geeignet für ein nachträgliches Aufbringen in Form von Abkleben. Polysiloxanbasierte auf Polyvinylidenchlorid (PVC) aufgebrachte Adhäsionsschichten sind unter dem Handelsnamen "Tesa" der Firma Beiersdorf bekannt. Statt PVC und PI kann auch das bereits erwähnte Polyethylenterephthalat zum Einsatz kommen. Typische Dicken der Adhäsionsschichten liegen bei ca. 12-15 μm , technisch werden sie zwischen 8 und 25 μm variieren.

[0012] Für die Metallfolie sind Edelstahl, Bimetall (Nickel/Edelstahl) oder Trimetall (Nickel/Edelstahl/Kupfer) typische Vertreter. Die äußere Nickelschicht ist beim Bi- bzw. Trimetall daher vorteilhaft für die elektrische Kontaktierung zum Verbraucher, eine innere Kupferschicht kann sowohl für eine Kontaktierung zum Zellinneren als auch aus elektrochemischen Gründen vorteilhaft sein.

[0013] Kupfer als Metallfolie erfüllt in herausragender Eigenschaft eine Vielzahl von Anforderungen, es ist leicht bis zu Dicken von 10 μm walzbar, ist im Bereich der äußeren Ableiter um vieles leichter zu kontaktieren als Edelstahl und die Härte bzw. Weichheit lässt sich durch Walzen bzw. Glühen einstellen. Alle diese Prozesse sind kostengünstig durchführbar und Kupfer verfügt über ein ausreichendes elektrochemisches Stabilitätsfenster für viele galvanische Elemente. Anstelle von Kupfer sind auch verschiedene Kupferlegierungen wie eine Kupfer-Magnesium-Legierung brauchbar.

[0014] Die Metallfolie weist eine Dicke von 8 bis 55 μm , vorzugsweise 18 bis 35 μm auf, die Kunststoffschicht besitzt eine Dicke von 8 bis 40 μm , vorzugsweise 10 bis 20 μm und die Adhäsionsschicht eine Dicke von 1 bis 25 μm , vorzugsweise 5 bis 15 μm .

[0015] Es ist vorteilhaft, mindestens eine der Metallfolien auf der zur Elektrode weisenden Innenseite mit einer Schicht elektrochemisch abgeschiedenen Metalls zu versehen, die die Haftung erhöht. Eine Metallfolie mit einer die Haftung verbessernden Schicht ist der Anmeldung DE 101 62 832.2 zu entnehmen.

[0016] Zur Herstellung des Gehäuses eines erfindungsgemäßen galvanischen Elements kann beispielsweise ein bereits fest kaschiertes oder geklebtes Verbundsystem aus einer Metallfolie, insbesondere aus einer Kupferfolie und einem Kunststofffilm dienen.

[0017] Aus diesem Materialverbund werden die für das galvanische Element notwendigen Halbleile, Zellendeckel und Zellenbecher gefertigt und außerhalb des Bereichs der Elektroden mit Siegelfolien laminiert, die zur dichten Verklebung von Zellendeckel und Zellenbecher notwendig sind.

[0018] Es ist auch möglich, das metallische Gehäuse des

galvanischen Elements auf mindestens einer von auf beiden Außenseiten mit insbesondere silikonisierten Klebebändern wie silikonisiertem Polyimidband oder silikonisiertem Polyesterband abzudecken. Derartige Klebebänder haften selbstklebend und dauerhaft auf Metallfolien.

[0019] Galvanische Elemente mit einem erfindungsgemäßen Folienverbund als Gehäuse besitzen eine erhöhte Stabilität und Festigkeit: Neben dem bereits erwähnten mechanischen Schutz bei den ISO-Biegetests erhält das galvanische Element eine hohe Durchstoßfestigkeit, sowie einen zusätzlichen Wärmeschutz für das elektrochemisch aktive Zellinnere bei Heißlamination. Es erfolgt eine Isolation des Elementgehäuses bis auf den Bereich der kleinen freien Zone der Ableiter, wodurch die Gefahr eines unbeabsichtigten äußeren Kurzschlusses erheblich gemindert wird, und der Bereich um die Ableiter wird zusätzlich stabilisiert. Mögliche Mikrolöcher oder Risse in der Metallfolie werden abgedeckt und die Zelle wird vor schädigender Wasser-, Sauerstoff oder Kohlendioxid diffusion wirkungsvoll geschützt.

Beispiel

[0020] Eine pastöse Masse wird hergestellt, indem man 77 Gewichtsprozent bei 360°C thermisch aktivierten Braunstein (elektrolytisches MnO_2), 6 Gewichtsprozent Graphit, 2 Gewichtsprozent Leitrub, 7 Gewichtsprozent Polyvinylidendifluorid-Hexafluorpropylen und 8 Gewichtsprozent Propylencarbonat in Aceton innig vermischt und die so erhaltene Masse auf einen Polyolefinseparator (Polypropylen) aufträgt, das Trägerlösemittel verdampft, das so erhaltene Band Vakuum trocknet (110°C, 48 h), mit einem organischen Lithiumelektrolyten der Zusammensetzung 0,96 M LiClO_4 in 87 : 13 Vol% Propylencarbonat zu Ethylmethylcarbonat trinkt, die Separator/Elektrode Verbundstückchen in $1,6 \times 2,3 \text{ cm}^2$ Größe ausstanzt und in ein Kupferfoliengehäuse einlegt, auf dessen Deckelseite Lithium zuvor aufgepresst wurde, und dessen Becherseite gegebenenfalls zusätzlich zu einer elektrochemisch abgeschiedenen Kupferkristallschicht mit einem graphitbasierten Leitfähigkeitsverbesserer versehen ist. Zwischen Becher und Deckel wird in den Bereichen, in denen Kupfer auf Kupfer trifft, jeweils eine Isolationsschicht (Siegelschicht) vorgesehen und es erfolgt eine Ultraschallverschweißung.

[0021] In einer ersten Ausführung ist die verwendete Kupferfolie bereits mit einem Kaptonband vor der Verarbeitung zu Gehäuseteilen versehen, in einer zweiten Ausgestaltung wurden die fertigen Zellen nachträglich mit einem Kaptonband (Polyimidträger) oder Tesaband abgeklebt. Dieses Klebeband wird in einem Abrollverfahren beidseitig auf die fertiggestellte Häusung aufgespeist.

[0022] Derartig hergestellte erfindungsgemäße galvanische Zellen sind isokonform für den Einbau in "Active Smart Cards", und bestehen den ISO Biegetest nach DIN-ISO 7816-1 und die Prüfvorschrift nach DIN ISO/IEC 10373.

Patentansprüche

1. Galvanisches Element mit mindestens einer lithiuminterkalierenden Elektrode und einem dünnen, flexiblen Gehäuse aus zwei Metallfolien, die direkt an den Elektroden anliegen und die miteinander über eine Klebe- oder Siegelschicht dicht verbunden sind, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Metallfolien auf der Außenseite mit einer die Stabilität und Festigkeit erhöhenden Kunststoffschicht versehen ist.
2. Galvanisches Element nach Anspruch 1, dadurch

gekennzeichnet, dass zwischen Metallfolie und Kunststoffschicht eine Adhäsionsschicht angeordnet ist.

3. Galvanisches Element nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallfolie aus Kupfer, einer Kupferlegierung oder aus Edelstahl besteht.

4. Galvanisches Element nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kunststoffschicht aus Polyethylenterephthalat, Polyethylenaphthalat, Polyvinylidenchlorid oder Polyimid besteht.

5. Galvanisches Element nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Adhäsionsschicht auf Kautschuk, Acrylsäure, Polysiloxan oder Silikon basiert.

6. Galvanisches Element nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Metallfolien auf der zur Elektrode weisenden Innenseite mit einer Schicht elektrochemisch abgeschiedenen Metalls versehen ist.

7. Galvanisches Element nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallfolie eine Dicke von 8 bis 55 μm , vorzugsweise 18 bis 35 μm aufweist.

8. Galvanisches Element nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Kunststoffschicht eine Dicke von 8 bis 40 μm , vorzugsweise 10 bis 20 μm , aufweist.

9. Galvanisches Element nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Adhäsionsschicht eine Dicke von 1 bis 25 μm , vorzugsweise 5 bis 15 μm , aufweist.